

7

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

昭60-237046

⑮ Int. Cl.

C 07 C 69/618
67/38
67/48

識別記号

庁内整理番号

6556-4H
6556-4H
6556-4H

⑬ 公開 昭和60年(1985)11月25日

審査請求 未請求 発明の数 1 (全5頁)

⑭ 発明の名称 桂皮酸エステル類の製造方法

⑯ 特 願 昭59-92049

⑰ 出 願 昭59(1984)5月9日

⑱ 発 明 者 和 田 啓 輔 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑲ 発 明 者 小 林 喜 光 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

⑳ 発 明 者 加 曾 利 行 雄 横浜市緑区鴨志田町1000番地 三菱化成工業株式会社総合研究所内

㉑ 出 願 人 三菱化成工業株式会社 東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

㉒ 代 理 人 弁理士 白 川 義 直

明 細 書

1. 発明の名称

桂皮酸エステル類の製造方法

2. 特許請求の範囲

(1) バラジウム金属またはその化合物の存在下にステレン類を脂肪族アルコール、一酸化炭素、および酸素と反応させて桂皮酸エステル類を製造するに際して、反応させて得た反応液中のバラジウム金属またはその化合物を炭素質担体に吸着せしめた状態で分別、分離回収した後、水を添加し、該反応液中に残存するバラジウム金属またはその化合物を抽出分離回収することを特徴とする桂皮酸エステル類の製造方法。

3. 発明の詳細な説明

本発明はアルコールの存在下にステレン類を酸化的にカルボニル化して桂皮酸エステル類を製造する方法に関する。特に、バラジウム金属またはその化合物を主たる触媒として用い、ステレン類、アルコール、一酸化炭素及び酸素を反応させ、桂皮酸エステル類を製造するに際して、高価なバラ

ジウム金属またはその化合物を効率よく分離回収する方法に関するものである。

バラジウム金属またはその化合物を主たる触媒として用い、ステレン類の酸化的カルボニル化反応により桂皮酸エステル類を得た例としては、例えば、特開昭49-66619号公報、特開昭53-40709号公報、特開昭56-15242号公報、特開昭56-22749号公報、特開昭56-22750号公報、特開昭56-71039号公報、特開昭57-21342号公報、特開昭57-21343号公報、特開昭57-70836号公報等が挙げられる。これらの触媒反応系で反応させて得た桂皮酸エステルを含む反応液中には通常10 ppm程度のバラジウムが溶解しているか、またはコロイド状に分散している(以下、溶解とは分散状態も含めた広い概念を意味する)。

このバラジウムは高価な物質であり、本反応系を工業的に経済的に実施させるためには、この反応液中に溶解しているバラジウムを効率よく分離回収し該反応系に再使用することを可能なら

(1)

(2)

しめることが必須条件である。

すなわち、上記反応液中に溶解しているパラジウムは、反応生成物の分離及び精製工程で装置内部の壁面への付着、あるいは製品及び副生物への混入等により、損失する可能性が大きく、従つてこれら溶解パラジウムは分離及び精製工程に移送される前に分離回収する必要がある。

ここで、高価なパラジウム金属またはその化合物以外にも、助触媒として好適に使用される銅または鉄の塩類及びアルカリまたはアルカリ土類の塩類についても同様なことがあてはまる。

そこで、本発明者らは、上記の微細な溶解パラジウムを効率よく分離回収する方法を提供すべく、検討した結果、上記反応液中に存在するパラジウム金属またはその化合物（以下、単にパラジウムという）を炭素質担体に吸着せしめ、分別分離した後、なお該反応液中に残存するパラジウムには水を加えて抽出することにより、上記目的を達成しうることを見出し、本発明に到達した。

すなわち、本発明は上述したスチレン類の酸化

(3)

4 のアルキル基または炭素原子数 1～4 のアルコキシ基を被らし、 R^2 は水素または炭素原子数 1～6 のアルキル基を表わす）で示されるスチレン類、炭素原子数 1～4 の脂肪族アルコール、一酸化炭素、および酸素である。

スチレン類としては、具体的にはスチレン、 β -メチルスチレン、 p -メトキシスチレン、 p -クロルスチレン、 β -メチル- p -イソプロピルスチレン、 β -アミルスチレン等が挙げられる。

炭素原子数 1～4 の脂肪族アルコールの具体例としては、メタノール、エタノール、イソプロパノール、 n -ブタノール、 i -ブタノール等が挙げられるが、アセタール、ケタール、カルボン酸のオルトエステル、ジアルコキシシクロアルカン、オルトホウ酸エステル等の反応系内で解離して上記のアルコールを放出し得る化合物を用いることもできる。

基質の一つである一酸化炭素および酸素は純粋な状態で使用することもできるが、窒素、アルゴン等の不活性ガスで希釈して爆発の危険を避ける

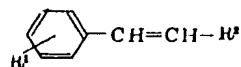
(5)

的カルボニル化反応により得られた反応液中に存在しているパラジウムの一部または大半をあらかじめあるいは新たに反応液中に添加した炭素質担体に吸着せしめ、他の沈殿した固体成分とともに分別、分離回収した後、なお該反応液中に残存するパラジウムを、新たに加えた水により抽出することにより、パラジウムの実質的に全量が生成物の分離系に移送される前に分離回収されることを可能にした。

本発明において、上記反応液を、加熱ないし減圧下にて処理し、まずアルコール及び反応で生成した水の大部分を除去し、触媒成分の大部分を炭素質担体を含む固体として回収した後、新たに水を加えてなお残存するパラジウム等の触媒成分を抽出分離する方法も含まれる。

以下、本発明について更に詳細に説明する。

本発明において好適に使用される原料は一般式



（式中で、 R^1 は水素、ハロゲン、炭素原子数 1～

(4)

必要がある。

本発明方法による反応は(a)パラジウム金属またはその化合物の存在下より好適にはさらに(b)銅塩または鉄塩、および(c)アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩（ただし、(b)及び(c)の塩のうちの一方はハロゲン化物である）の存在下、炭素質担体を懸濁させた系で行なわれる。又有有機カルボン酸を加えた系では、より安定した触媒反応成績を得ることができる。

パラジウムとしてはパラジウム黒、担体付き金属パラジウム等の金属パラジウム、テトラキス（トリフエニルホスフィン）パラジウム等の 0 価のパラジウム錯体、塩化パラジウム、硝酸パラジウム等の 2 価のパラジウムの無機塩、酢酸パラジウム、安息香酸パラジウム等の 2 価のパラジウムのカルボン酸塩、ビス（アセチルアセトナート）パラジウム、ビス（トリフエニルホスフィン）ジクロロパラジウム等の 2 価のパラジウム錯体が挙げられる。

これらのパラジウムを担体に担持して用いる場

(6)

合には、シリカ、アルミナ、シリカアルミナ、マグネシア、チタニア、珪藻土、活性炭、グラファイト、炭酸バリウム、炭酸カルシウム等が担体として使用される。

銅塩または鉄塩としては、酢酸塩、プロピオン酸塩、酪酸塩、ステアリン酸塩、安息香酸塩等の有機カルボン酸塩、塩化第二銅等のハロゲン化物などがあげられる。又、アルカリ金属塩またはアルカリ土類金属塩としては、例えば、塩化リチウム、塩化ナトリウム、塩化カルシウム、塩化バリウム等のハロゲン化物、あるいは酢酸バリウム、酢酸リチウム等の有機カルボン酸塩、炭酸塩、水酸化物等があげられる。

これら触媒として使用する三成分の混合比率について言えば、まずパラジウム金属またはその化合物と銅または鉄の塩との原子比は1対1~5000、より好ましくは1対10~500の範囲になるように使用するのが適当である。又銅または鉄の塩とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩とのモル比は1対0.01~100、より好ましくは1

(7)

又反応液量に対するパラジウムの量は、5 ppm、より好ましくは10 ppmから500 ppmの範囲が適当である。

本発明方法による反応を実施するにあたり、あらかじめ炭素質担体にパラジウム金属またはその化合物を吸着保持させた形態の触媒を用いるか、または反応器内に炭素質担体と共存させて反応を行なうか、あるいはまた反応させて得た反応液中に新たに炭素質担体を加えて処理を行なうことも可能である。

本発明で得られた炭素質担体を含む反応液中には微量のパラジウムおよび相対的に多い量の銅または鉄の塩とアルカリ金属またはアルカリ土類金属の塩が溶解している。

そこで、本発明の特徴である水による抽出操作が必要となる。すなわち反応液中に溶解している触媒種を、水を新たに加えることにより、反応液中から抽出分離させることによつて、ほぼ完全にパラジウム含有触媒種を分離回収することができる。

(8)

対0.1~10の範囲になるように使用するのが適当である。さらに、好適に使用される有機カルボン酸の使用量は銅または鉄の塩に対して0.1~500倍、より好ましくは1~5.0倍程度使用される。

本発明における炭素質担体の代表例としては、ヤシ殻、米糠殻、木炭、石炭その他の炭素源を有する種々の原料を炭化、付活した多孔質の表面積が100 m²/g以上の微晶質炭素の形態のものが好ましく、通常触媒担体として使用されている一般的な活性炭があげられる。これら活性炭は使用前に乾燥あるいは前処理等の適当な処理を加えて使用することもできる。その他に、カーボンブラックまたはこれを成形したマクロポアを有する炭素質担体等も使用できる。パラジウムを吸着した炭素質担体は、該反応液との分離が特別等の操作により容易に行なわれる。

炭素質担体に吸着されるパラジウム量は、反応速度、反応器の大きさ、吸着効率の観点から、担体に対して0.01~5.0重量%程度が好ましい。

(9)

この水による抽出分離の操作の前に、まず反応液を加熱ないし減圧下で処理し、アルコール及び水の大部分を蒸留除去し、触媒成分の大部分を炭素質担体を含む固体として回収する工程を実施することもできる。水による抽出に際して、反応液中に新たに加える水の量としては、多いほど効率よく抽出できるが、反応液量の $\frac{1}{10}$ から5倍程度がよく、繰り返し幾回も抽出操作を行なうこともできる。

この処理工程を経た後の反応液には実質的に触媒種は含まれていないのでパラジウムあるいはハロゲン等は生成物の分離、精製工程に移送されないことになる。

これらの反応及び分離回収工程は回分式にても、また連続的流通式にても可能である。このように、触媒を除いた反応液に対しては、蒸留、抽出等の通常の手続きを採用することにより、極微量エステル類を収得することができる。

本発明の反応においては反応触媒は特に使用しなくても支障はないが、場合により操作を円滑に

(10)

行なうためには適当な不活性溶媒を使用することもできる。例えば、エーテル類、ケトン類、エステル類、芳香族炭化水素類、アミド類、尿素類、カーボネート類があげられる。

反応温度の選択については、反応温度を高めることにより、桂皮酸エステル類の収率を向上させることができるが、あまり高くすると、スチレンの重合等の副反応の生起により、桂皮酸エステル類の選択率が低下するので、通常は常温～200℃、より好ましくは60～160℃の範囲内の反応温度が適当である。

次に、本発明を実施例によつてさらに具体的に説明するが、これらの実施例によつて本発明の範囲が制限されるものではない。

実施例1

成気誘導回転式攪拌器、逆流冷却器、ガス導入管、液抜き管を備えた内容積300mlのテフロン内筒式ハステロイC製オートクレーブに活性炭担持パラジウム(2% Pd/A.C.)をPdとして0.5mmol、酢酸第二銅20.0mmol、塩化バリウム

0.5

227.5mmol 生成していた。

実施例2

実施例1と同一のオートクレーブに2% Pd/A.C.を、Pdとして0.5mmol、酢酸第二銅20.0mmol、塩化バリウム20.0mmol、スチレン30mlおよびメタノール70mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(8.6/5.5/8.5の容積比)を導入して反応系内の圧力を20kg/cmGとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速36.2Nl/hrで混合気体を流通させながら、反応温度を120℃に保つて2時間反応を行なつた。オートクレーブより取り出した触媒を含む反応液を室温にて静置し、溶液に20gの水を加え、よく振り混ぜた後、分液した。有機層に再び20gの水を加え、同様な操作を行ない分液し、生成物を含む有機層中の触媒成分の定量分析を行なつた。

パラジウムは 0.72×10^{-3} mmol、銅は0.035 mmol、バリウムは 8.2×10^{-3} mmol、及び塩素イオンは0.09 mmol 検出された。

なお、この反応で桂皮酸メチルは174.3mmol

0.3

20.0mmol、スチレン70mlおよびメタノール30mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(8.5.8/5.4/8.8の容積比)を導入して反応系内の圧力を20kg/cmGとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速38.3Nl/hrで混合気体を流通させながら反応温度を120℃に保つて3時間反応を行なつた。

反応終了後、ガスの流通を止め、オートクレーブを冷却後、ガスをバージし、触媒を含む反応液を全量取り出した。この触媒を含む反応液を、室温にて静置し、固体分と液体分とに分離し、溶液に20gの水を加え、よく振り混ぜた後、分液した。有機層に再び水を20g加え、同様な操作を行ない、再び分液し生成物を含む有機層を得た。

この有機層中の触媒成分を原子吸光法及び化学分析法により測定し定量した。

パラジウムは 1.38×10^{-3} mmol、銅は0.067mmol、バリウムは 1.57×10^{-3} mmol及び塩素イオンは0.04 mmol 検出されたにとどまつた。なお、この反応では桂皮酸メチルが

0.2

生成していた。

実施例3

実施例1と同一のオートクレーブに活性炭担持パラジウム(2% Pd/A.C.)をPdとして0.5mmol、酢酸第二銅20.0mmol、塩化バリウム20.0mmol、スチレン70mlおよびメタノール30mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(8.5.5/5.2/9.3の容積比)を導入して、反応系内の圧力を20kg/cmGとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速19.8Nl/hrで混合気体を流通させながら、反応温度を120℃に保つて5時間反応を行なつた。反応終了後、ガスの流通を止め、オートクレーブを冷却後、ガスをバージし、触媒を含む全反応液を取り出した。この触媒を含む反応液を300ml三口フラスコに移し、60℃で減圧下蒸留を行ない、反応液中に含まれているメタノール及び水の大部分を除いた。

この蒸留済み反応液を室温にて静置し、固体分と液体分とに分離し、この分離された液体分である溶液に20gの水を加え、よく振り混ぜた後、

0.4

分液した。

分液した有機層に再び水を20g加え、同様の操作を行ない、又分液し、生成物を含む有機層を得た。

この有機層中の触媒成分を原子吸光法及び化学分析により測定した。

パラジウムは 2.3×10^{-4} mmol、銅は0.176 mmol、塩素イオンは0.02 mmol 検出されたにとどまつた。

なお、この反応では桂皮酸メチルは184.9 mmol 生成していた。

実施例4

実施例1と同一のオートクレープに2% Pd/A.C.をPdとして0.5 mmol、酢酸第二銅2.0 mmol、塩化バリウム2.0 mmol、スチレン70 ml及びメタノール30 mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(86.9/5.9/7.2の容積比)を導入して反応系内の圧力を20 kg/cm²Gとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速82.0 Nl/hrで混合気体を流通させながら反応温度を

(15)

38.1 Nl/hrで混合気体を流通させながら、反応温度を20℃に保つて2時間反応を行なつた。オートクレープより取り出した触媒を含む反応液を60℃減圧下で蒸留し、メタノール及び水の大部分を除き、この反応液を室温にて通過した。

固形分を除去した溶液に20gの水を加え、よく振り混ぜた後分液した。分液した有機層に再び水を20g加え、同様の操作を行ない有機層を得た。この有機層中にはパラジウムは 0.31×10^{-4} mmol、銅は0.03 mmol、バリウムは 8.9×10^{-4} mmol 検出され、塩素イオンは検出限界外であつた。この反応では、桂皮酸メチルは190.3 mmol 生成していた。

比較例1

実施例1と同一のオートクレープを使用して、実施例1と同一の触媒反応条件にて反応を行ない、反応終了後、触媒を含む反応液をそのまま室温で通過し、溶液中の触媒成分を定量分析した。

パラジウムは0.0186 mmol、銅は6.77 mmol、バリウムは8.79 mmol 及び塩素イオンは8.91

(17)

120℃に保つて1時間半反応を行なつた。オートクレープより取り出した触媒を含む反応液を60℃、減圧下で蒸留し、メタノール及び水を除去した後、室温で通過し、この分離された溶液に20gの水を加え、よく振り混ぜた後分液した。この分液した有機層に再び水を20g加え、よく振り混ぜた後分液し有機層を得た。

この生成物を含む有機層中にはパラジウムは 1.1×10^{-4} mmol、銅は0.057 mmol、バリウムは 2.42×10^{-4} mmol及び塩素イオンは0.028 mmol 検出された。なお、この反応で桂皮酸メチルは208.0 mmol 生成していた。

実施例5

実施例1と同一のオートクレープに2% Pd/A.C.をPdとして0.5 mmol、酢酸第二銅200 mmol、塩化バリウム200 mmol、スチレン30 ml及びメタノール70 mlを充填し、窒素/酸素/一酸化炭素の混合気体(84.2/5.3/10.5の容積比)を導入して反応系内の圧力を20 kg/cm²Gとし、この圧力に保持したまま、反応器出口ガス流速

(19)

mmol 検出された。

比較例2

実施例1と同一のオートクレープを使用して実施例2と同一の触媒反応条件にて反応を行ない、反応終了後、触媒を含む反応液をそのまま室温で通過し、溶液中の触媒成分を定量分析した。

パラジウムは 8.3×10^{-4} mmol、銅は3.96 mmol、バリウムは4.82 mmol 及び塩素イオンは4.72 mmol 検出された。

特許出願人 三菱化成工業株式会社

代理人 白川 義直

(21)

76

60 23 20 46

860 00 11 624

86-011624/02 E14 J04 MITSUBISHI CHEM IND KK #1. 09.05.84 JP-092049 (25. 16.89) C07-c-67/38 C07-c-69/61 *J6 0237-046-A Recovering palladium or its cpds. from crude cinnamic acid ester(s) - which are prepd. by reacting styrene carbon monoxide alcohol and oxygen using the palladium cpd. as catalyst C86-004966	MITU 09.05.84 E110-G2A) J14-E1) N12)
Cinnamic acid esters are prepd. by reaction of styrene, Co, aliphatic alcohols and oxygen in presence of Pdmetal or Pd compounds. Pd (cpds.) in reaction mixture are absorbed on C-like carrier and carrier is collected by filtration. Filtrate is diluted with water, and Pd (cpds.) are extracted into water layer. Specifically catalyst contains three components: (a) Pd (cpds.), (b) salt(s) of Cu or Fe, and (c) salt(s) of alkaline earth metal(s). Above 89.8% Pd used can be recovered by combination of adsorption and extn. (5pp Dwg. No.0/0)	